

Li-MnO₂ 电池低温电解液研究

苏晓卉, 高 军, 杨 勇

(厦门大学 化学化工学院 化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要 :研究了电解质盐为 LiClO₄ 的一系列新型电解液体系,在 -40~25℃温度区间内,测定了各体系的离子电导率,并进行比较。选择电导率较好的 1 mol/L LiClO₄/PC/MA(1:3)电解液体系组装成扣式 Li-MnO₂ 电池,进行常温和低温放电性能的测试,并与使用常用电解液体系 1 mol/L LiPF₆/EC/DMC(1:1)及 1 mol/L LiClO₄/PC/DME/DOL(1:1:1)的 Li-MnO₂ 的常温和低温放电性能进行了比较。探讨了电解液低温电导率提高的机理,特别是线性羧酸酯的加入对电解液低温电导率和放电性能的影响。

关键词 :电解液;低温性能;Li-MnO₂ 电池

中图分类号 :TM 912

文献标识码 :A

文章编号 :1002-087X(2009)03-0221-03

Low temperature electrolytes for Li-MnO₂ batteries

SU Xiao-hui, GAO Jun, YANG Yong

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: In this paper, ionic conductivity of a series of LiClO₄-based electrolytes was measured from -40℃ to 25℃. A comparison of the discharge performance of Li-MnO₂ batteries which used different electrolytes including 1 mol/L LiClO₄/PC/MA(1:3), 1 mol/L LiClO₄/PC/DME/DOL(1:1:1) and 1 mol/L LiPF₆/EC/DMC(1:1) was made. It is found that the electrolyte: 1 mol/L LiClO₄/PC/MA(1:3), shows good ionic conductivity both at room temperature and low temperatures. Moreover, the mechanisms of improving the low temperature conductivity of the electrolytes and particularly, the effects of adding linear carboxylate on the conductivity and discharge performance were discussed.

Key words: electrolyte; low temperature performance; Li-MnO₂ batteries

Li-MnO₂ 电池是一种高电压、高比能量的一次电池,具有工作温度范围宽、储存性能好和原材料便宜易得等特点。因此在各种家用电器、工业设备以及军事装备上得到广泛应用^[1-2]。目前军用功率型 Li-MnO₂ 电池急需改进其低温性能,寻求一种低温性能好的电解液成为关键。用于 Li-MnO₂ 电池的电解液应具有导电性好、沸点高、闪点高、凝固点低、稳定性好、溶剂介电常数高、粘度低等特点^[3-4]。而选择在常温和低温状态下均具有较好电导率的电解液体系成为解决问题的前提条件。由于线性羧酸酯具有很低的凝固点,使用含有线性羧酸酯的有机混合溶剂体系的新型电解液体系能拓宽其液程范围及低温电导率,获得具有良好低温性能的电解液体系^[4-7]。

本文主要制备了一系列以 LiClO₄ 作为锂盐的新型电解液体系在-40~25℃间对其进行离子电导率的测定,并选择电导率较好的电解液进行常温和低温放电性能的测试。探讨了线性羧酸酯的加入对电解液电导率和放电性能的影响。

1 实验

1.1 试剂与设备

(1) 试剂:碳酸乙烯酯(EC, ≥99.9%);碳酸丙烯酯(PC, ≥99.9%);二甲基碳酸酯(DMC, ≥99.9%);二乙基碳酸酯(DEC, ≥99.9%);高氯酸锂(LiClO₄, ≥99.0%);六氟磷酸锂(LiPF₆, ≥99.9%);商用锂离子电池电解液 1 mol/L LiPF₆/EC/DMC(1:1);以上药品均购自国泰华荣化工新能源有限公司。乙酸甲酯(MA, ≥99.9%),购自 Fluka 公司。有机溶剂的物理化学性质如表 1 所示。电解 MnO₂ 需在 375℃下热处理 24 h 后置于干燥器中备用。锂盐和各有有机溶剂的取样均在充满氩气的手套箱内完成。

(2) 设备:CHI608A 电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司);高低温试验箱(上海浦江公司);手套箱(MBRAUN, LabMater100, Germany);兰电 CT2001A 充放电测试系统(武汉兰电公司);自制的铂电极两电极测量电导池。

1.2 实验过程

(1) 将各有有机溶剂按一定比例配制成混合有机溶剂,加入一定量的锂盐,配制锂盐浓度为 1 mol/L 的各电解液体系:EC/DMC/DEC/MA (1:1:1:1);EC/DMC/MA (3:3:4);PC/MA(1:3);EC/DMC/MA(1:1:2)。

收稿日期:2008-09-27

作者简介:苏晓卉(1984—),女,福建省人,硕士研究生,主要研究方向为化学电源。

Biography:SU Xiao-hui(1984—),female,candidate for master.

表 1 常用有机溶剂的物理性质
Tab.1 Physical properties of organic solvents

溶剂	缩写	熔点/℃	沸点/℃	介电常数 (25 ℃)	粘度/(mPa·s) (25 ℃)	密度/(g·cm ⁻³) (25 ℃)
碳酸乙烯酯	EC	36.4	238.0	89.60	0.182 5 (40 ℃)	1.321 4
碳酸丙稀酯	PC	-49	242.0	66.10	2.513 0	1.198 0
二甲基碳酸酯	DMC	4.6	90.0	3.108	0.580 5	1.063 2
二乙基碳酸酯	DEC	-74.3	126.8	2.82	0.748 0	0.969 3
乙酸甲酯	MA	-98.1	56.3	6.68	0.364 0	0.927 9

(2) 使用自制的铂电极两电极测量电导池, 采用电化学交流阻抗谱的方法测量电解液的离子电导率。以上两电极体系用 0.1 mol/L KCl 溶液对其进行校正。

(3) 分别在 25、10、0、-10、-20、-30、-40 ℃ 下测定各电解液电导率。

(4) 选择电导率较好的电解液组装成 2025 型扣式 Li-MnO₂ 电池。电池负极为锂片, 正极以铝片为集流体, 将球磨混合均匀的 MnO₂、导电乙炔黑、PVDF (质量比为 85:10:5) 涂覆在集流体铝片上。电池的组装在充满氩气的除氧除水手套箱中进行。装好的电池静置 6 h 后, 用兰电电池测试系统进行恒电流放电测试, 电流密度为 25 mA/g。

2 结果与讨论

2.1 电导率测试

商用电解液 1 mol/L LiPF₆/EC/DMC(1:1) 的低温电导率较差, 在 -20 ℃ 以下呈固态, 这是由于作为溶剂的 EC 和 DMC 的熔点都较高。如图 1 所示, 在原有的混合有机溶剂 EC、DMC 体系中引入低熔点的线性羧酸酯 MA 能够扩大电解液呈液态的温度范围, 同时, 也能大大提高电解液的低温电导率^[5-6]。使用相同有机混合溶剂体系 EC/DMC/MA(3:3:4) 的 LiPF₆ 电解液和 LiClO₄ 电解液都具有较好的低温电导率, 但是随着温度的下降, 锂盐为 LiClO₄ 的电解液电导率降低幅度远小于锂盐为 LiPF₆ 的电解液的降低幅度。

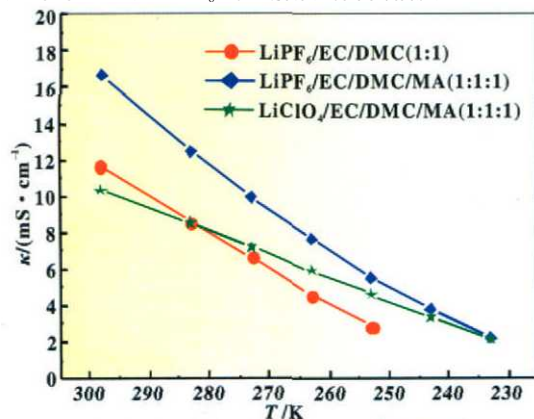


图 1 MA 的添加对电解液电导率的影响

Fig.1 Influence on conductivity of electrolyte by adding MA

此外, 有机混合溶剂比例的改变也会对电解液的低温电导率产生影响^[4]。如图 2 所示, 由于低熔点低介电常数的溶剂 MA 所占体积比例增大, 使得有机混合溶剂介电常数降低, 故 1 mol/L LiClO₄/EC/DMC/MA(1:1:2) 电解液体系的室温电导率较 1 mol/L LiClO₄/EC/DMC/MA(3:3:4) 电解液体系有所降低, 但是低温电导率有所提高, 这与不同溶剂随着温度的

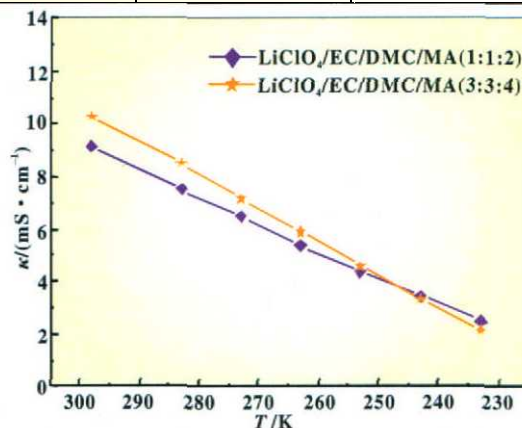


图 2 有机混合溶剂比例对电解液电导率的影响

Fig.2 Influence of the proportion of mixed organic solvents on conductivity of electrolyte

降低, 介电常数降低幅度不同有关。1 mol/L LiClO₄/EC/DMC/MA(1:1:2) 电解液体系在 -40 ℃ 电导率仍达 2.5 mS/cm。

有机溶剂组成的改变对电解液电导率有重大影响, 如图 3 所示, 虽然 PC 的介电常数低于 EC, 但是 PC 的熔点大大低于 EC, 有机溶剂的熔点对电解液低温性能有一定的影响。以 PC 代替 EC、DMC 制得的 1 mol/L LiClO₄/PC/MA(1:3) 电解液体系。该体系具有较好的室温电导率和低温电导率, 且随着温度的降低, 电解液电导率降低幅度较小, 使得该体系在低温下具有很好的电导率, 该体系在 -40 ℃ 电导率仍达到 3 mS/cm。从图 4 可以看出, 1 mol/L LiClO₄/PC/MA(1:3) 电解液体系与商用电解液 1 mol/L LiPF₆/EC/DMC(1:1) 体系及 Li/MnO₂ 电池常用的电解液 1 mol/L LiClO₄/PC/DME/DOL(1:1:1) 体系相比, 具有较好的常温电导率和低温电导率, 特别

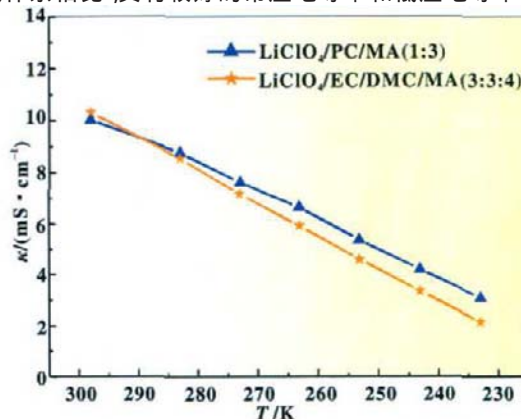


图 3 有机混合溶剂组成对电解液电导率的影响

Fig.3 Influence of the composition of mixed organic solvents on conductivity of electrolyte

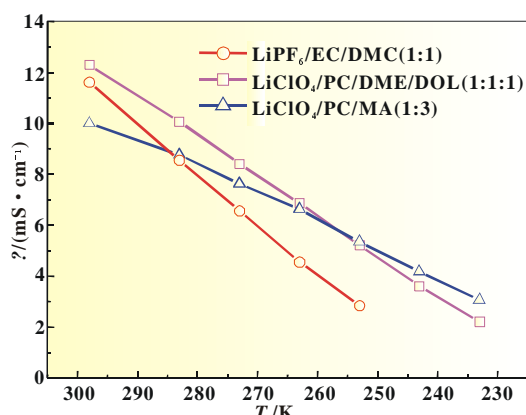


图4 $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{MA}$ 与常用电解液电导率的比较

Fig.4 Comparison of conductivity of $\text{LiClO}_4\text{-PC:MA}$,

$\text{LiClO}_4\text{-PC:DME:DOL}$ and $\text{LiPF}_6\text{-EC:DMC}$

是随着温度下降,该体系电导率下降幅度较小,这对于研究更低温度下的电解液体系而言至关重要。

2.2 放电性能的测试

使用 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{MA}$ (1:3)、1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{DME}/\text{DOL}$ (1:1:1)、1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ (1:1) 电解液体系的 Li/MnO_2 电池在 25、-20、-30 °C 下,电流密度为 25 mA/g 的放电曲线如图 5~图 7 所示。在 25 °C,使用 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{MA}$ (1:3) 电解液体系的 Li/MnO_2 电池的放

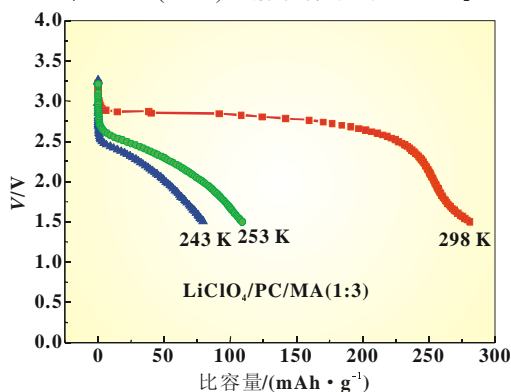


图5 使用 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{MA}$ (1:3) 的 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 电池在不同温度下放电曲线

Fig.5 Discharge curves of $\text{Li}-\text{MnO}_2$ batteries using 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{MA}$ (1:3) at different temperatures

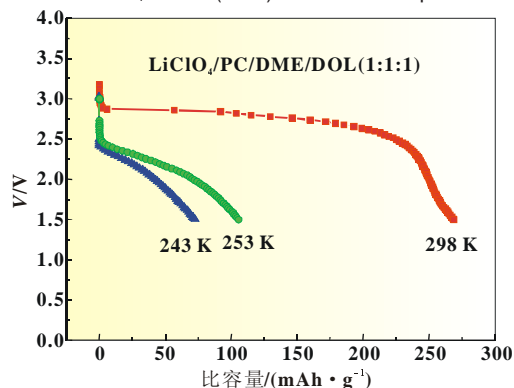


图6 使用 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{DME}/\text{DOL}$ (1:1:1) 的 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 电池在不同温度下放电曲线

Fig.6 Discharge curves of $\text{Li}-\text{MnO}_2$ batteries using 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{DME}/\text{DOL}$ (1:1:1) at different temperatures

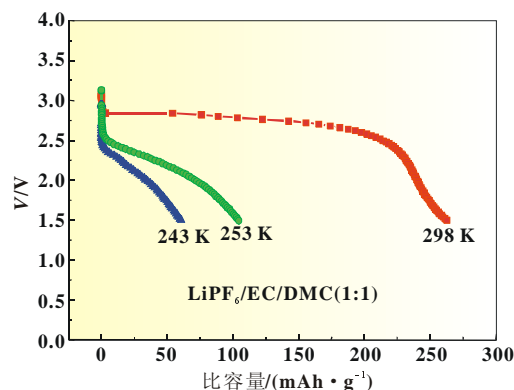


图7 使用 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ (1:1) 的 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 电池在不同温度下放电曲线

Fig.7 Discharge curves of $\text{Li}-\text{MnO}_2$ batteries using 1 mol/L

$\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ (1:1) at different temperatures

电比容量为 280 mAh/g, 在 -30 °C 放电比容量达到 80 mAh/g, -30 °C 放电比容量为 25 °C 放电比容量的 29%。使用 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{MA}$ (1:3) 电解液体系的 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 电池常温放电性能和低温放电性能均优于使用 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{DME}/\text{DOL}$ (1:1:1)、1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ (1:1) 电解液体系的 Li/MnO_2 电池放电性能, 后两者在 -30 °C 放电比容量分别为 72 mAh/g 和 61 mAh/g。

3 结论

通过加入低熔点的线性羧酸酯, 改善了电解液体系的低温电导率以及低温放电性能。通过研究和比较各 LiClO_4 系电解液体系的电导率数据, 发现有机混合溶剂组成为 PC/MA (1:3) 的 LiClO_4 系电解液具有较好的低温电导率, 该体系在 -40 °C 电导率仍达到 3 mS/cm。通过使用 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{MA}$ (1:3) 电解液体系的 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 电池与使用常用电解液体系 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ (1:1) 和 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{DME}/\text{DOL}$ (1:1:1) 的 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 电池放电性能的比较, 发现 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{MA}$ (1:3) 电解液体系不仅具有较好的低温电导率, 应用于 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 电池中, 其低温放电性能也得到一定的提高。其中, 使用 1 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC}/\text{MA}$ (1:3) 电解液体系的 $\text{Li}-\text{MnO}_2$ 电池的放电比容量达到 280 mAh/g, 在 -30 °C 放电比容量达到 80 mAh/g。

参考文献:

- [1] PARK M S, YOON W Y. Characteristics of a Li/MnO_2 battery using a lithium powder anode at high-rate discharge[J]. Journal of Power Source, 2003, 114:237-243.
- [2] FENG J K, AI X P, CAO Y L, et al. Possible use of non-flammable phosphonate ethers as pure electrolyte solvent for lithium batteries[J]. Journal of Power Source, 2008, 177:194-198.
- [3] XU K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chem Rev, 2004, 104:4303-4417.
- [4] PLICHTA E J, SLANE S. Conductivity of lithium imide in mixed aprotic solvents for lithium cells[J]. Journal of Power Source, 1997, 69:41-45.
- [5] SERGEY V S, MIKHAIL Y K, YEVGENIY N T, et al. Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low-temperature applications[J]. Journal of Power Source, 2000, 87:112-117.
- [6] ALEX S H C, DAVID C, LIN H P, et al. Low temperature electrolytes for Li-ion PVDF cells[J]. Journal of Power Source, 2000, 87:167-173.
- [7] ALAR J, ENN L. Use of organic esters as co-solvent for electrical double layer capacitors with low temperature performance[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 588:285-295.